

MJ/F



1952

202889

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

202889

Memoria Descriptiva

para

una Patente de Invención.
por veinte años en España
a favor de

Ehrlich-Werke Aktiengesellschaft.

(Sociedad alemana)

residente en

Hamburg / 36. (Alemania).
Esplanade, 56a

por:

**" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMBI-
NACIONES ALIFÁTICAS HALOGENADAS DE DERIVA-
DOS HIDROGENADOS DE FURANO "**

INVENTORES: Dr. Otto Moldenhauer, y Dr. Gunther Trautmann.

(ambos de nacionalidad alemana)

202889

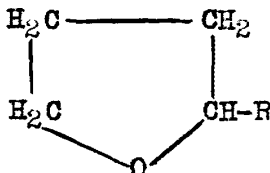


El presente invento se refiere a la obtención de combinaciones alifáticas halogenadas por disociación de tetrahidrofurano y de sus derivados con fosgeno en presencia de un catalizador.

5 Es sabido que el tetrahidrofurano puede disociarse en combinaciones alifáticas. Así p.ej. el tetrahidrofurano puede con ácido clorhídrico en presencia de ácido sulfúrico o de mercurio, bismuto, hierro, cinc o cloruro cálcico, transformarse en 1,4-diclorobutano.

10 Tratando tetrahidrofurano con cloruro de tionilo obtuvo Reppe éter β, β' -diclorodibutílico.

Paul y Smorgonski disociaron derivados de tetrahidrofurano de la fórmula general



por encima de 190° mediante ácidos halogenhídricos, cloruros ácidos y anhídridos ácidos, formándose derivados del 1,4-butanodiol.

20 Goldfarb y Smorgonski hicieron reaccionar tetrahidrofurano con cloruro de tionilo en presencia de cloruro estánnico (IV) y obtuvieron 1,4-diclorobutano.

25 Todos los métodos conocidos presentan notables inconvenientes para su adopción en la industria. Así p.ej. al emplearse ácidos halogenhídricos se imponen condiciones tan extraordinariamente rigurosas a la resistencia de los aparatos de reac-



1952

202889

ción, mientras que por otro lado la adopción del cloruro de tío-
nilo resulta antieconómica a causa del elevado coste de la mate-
ria prima.

5 Ahora bien, se ha descubierto que se evitan estos in-
convenientes cuando para la disociación de tetrahidrofurano y
sus derivados se emplea fosgeno. Preferentemente la disociación
se realiza en presencia de catalizadores, p. ej. cloruro cínico,
a unos 60 hasta 70° C.

10 La reacción puede efectuarse tanto a la presión atmos-
férica como también a presión elevada en un autoclave. Si se t
trabaja sin presión, entonces es conveniente introducir el fos-
geno a través de fritas de cristal de finos poros en la disolu-
ción reaccionante para conseguir una buena distribución de gas.
El fosgeno no transformado en la disociación y que escapa cons-
15 tantemente, permite condensarse sin dificultad y volverse a la
disolución reaccionante.

20 Al introducir fosgeno en tetrahidrofurano en presencia
de 1 % de cloruro cínico se obtiene en la transformación de 50
a 60 % de 1,4-diclorobutano. Al disociar en el autoclave junta-
mente con este producto se forma éter \int, \int' -diclorodibutílico.
El rendimiento en éter puede elevarse considerablemente gracias
a condiciones adecuadas de la reacción, p. ej. un exceso de te-
trahidrofurano y temperaturas más altas.

25 Los cuerpos alifáticos preparados según el presente
procedimiento se emplean preferentemente como productos interme-
dios para la preparación de combinaciones con dos grupos reac-
cionables, p. ej. ácido ϵ -aminocaprónico o hexamilenodiami-



202889

na. Estos últimos son materias primas para la obtención de fibras totalmente sintéticas.

Ejemplo 1:

5 En 70 partes en peso de tetrahydrofurano y dos partes en peso de $ZnCl_2$ se introducen a 0° unas 100 partes en peso de fosgeno. Inmediatamente la disolución se calienta en el autoclave durante 5 horas a 70° con agitación. El producto de reacción se pone en libertad con carbonato sódico, separándolo del clorhídrico disuelto y se somete a una destilación fraccionada. Junta
10 mente con 1,4-diclorobutano se obtienen unas 11 partes en peso de éter *f. f'*-diclorodibutílico con punto de ebullición a $0,3 : 82-86^\circ$.

Ejemplo 2:

15 En 100 partes en peso de tetrahydrofurano se suspende una parte en peso de aloruro cínico secado. En esta mezcla se introduce fosgeno por una placa o frita de cristal a una temperatura de $60-70^\circ$, después de 3 horas se interrumpe la introducción y con carbonato sódico se priva de clorhídrico la disolución. El fraccionamiento inmediato, después de un producto de cabeza
20 de tetrahydrofurano, dá 98 partes en peso de 1,4-diclorobutano, punto de ebullición a $760:140-145^\circ$. Esto corresponde a una transformación de 57 % de la teórica.

Ejemplo 3:

25 En 30 partes en peso de éster etílico del ácido tetrahydrofurilpropiónico se suspende una parte en peso de $ZnCl_2$. En esta mezcla se introduce en el espacio de 3 horas y a $60-70^\circ$, fosgeno a través de una frita de cristal. La purificación de la disolución obtenida en la reacción se verifica mediante destilación



1952

202889

fraccionada. Como producto principal con punto de ebullición a 0,05:115-117°, pasa la lactona del ácido ζ -cloro- γ -oxienántico como producto oleoso incoloro.

N O T A

5 La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la obtención de combinaciones alifáticas halogenadas de combinaciones con anillos de óxido polimetilénico, caracterizado porque estas se hacen reaccionar con fosgeno a temperatura elevada.

10 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la transformación se realiza en presencia de un catalizador.

15 3.- Procedimiento para la obtención de combinaciones alifáticas halogenadas de derivados hidrogenados de furano.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta esta memoria de cuatro hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 8 de Abril de 1952.